

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-279956

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-076913

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 16.03.2001

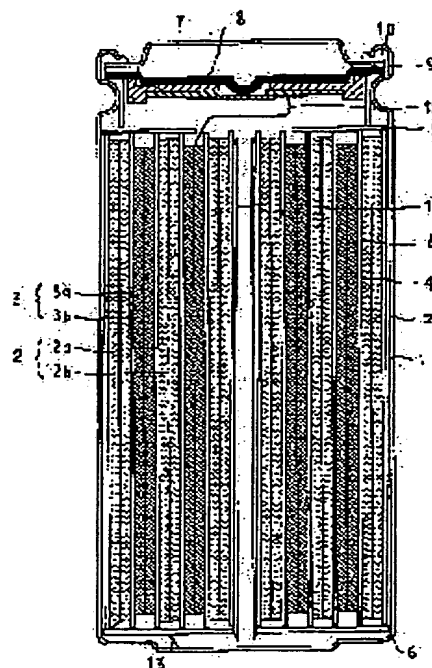
(72)Inventor : YAMAGUCHI AKIRA
KOMARU TOKUO
NAGAMINE MASAYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery which is superior in both productivity and cycle characteristics.

SOLUTION: In this nonaqueous electrolyte battery, having a positive electrode 2, a negative electrode 3, a nonaqueous electrolyte and a separator 4 disposed between the positive electrode 2 and the negative electrode 3, the separator 4 comprises two layers of fine porous membrane, and the average pore diameter of the fine porous membrane on the positive electrode side is set to be larger than the average pore diameter of the fine porous membrane on the negative electrode side.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-279956

(P2002-279956A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) IntCl⁷

H01M 2/16

10/40

識別記号

F I

H01M 2/16

10/40

テ-マ-ト (参考)

L 5H021

Z 5H029

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-76913(P2001-76913)

(22) 出願日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山口 晃

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ

一福島株式会社内

(72) 発明者 小丸 篤雄

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ

一福島株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

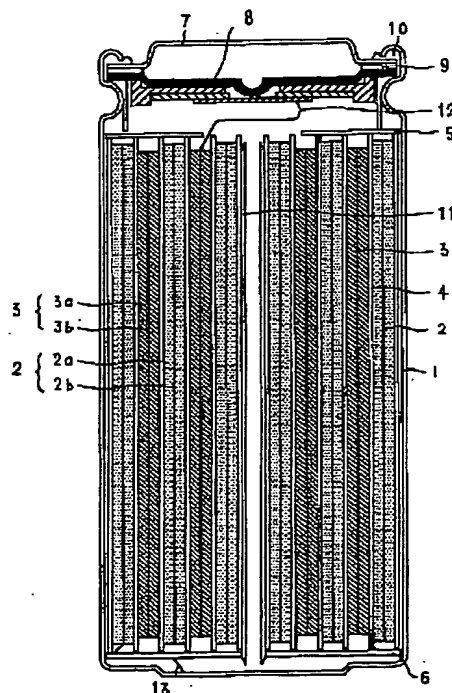
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 生産性及びサイクル特性の何れにも優れる。

【解決手段】 正極2と、負極3と、非水電解質と、当該正極2と当該負極3との間に配されるセパレータ4とを有する非水電解質電池において、上記セパレータ4が2層の微多孔膜からなるとともに、当該正極側の微多孔膜の平均孔径が当該負極側の微多孔膜の平均孔径より大である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解質と、当該正極と当該負極との間に配されるセパレータとを有する非水電解質電池において、

上記セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、当該正極側の微多孔膜の平均孔径が当該負極側の微多孔膜の平均孔径より大であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記負極は、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記正極側の微多孔膜の平均孔径をAとし、上記負極側の微多孔膜の平均孔径をBとしたとき、平均孔径の比A/Bは、1.2以上10以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記セパレータにおいて、一方の微多孔膜がポリプロピレンからなり、他方の微多孔膜がポリエチレンからなることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記正極側の微多孔膜がポリエチレンからなり、上記負極側の微多孔膜がポリプロピレンからなることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【請求項6】 正極と、負極と、非水電解質と、当該正極と当該負極との間に配されるセパレータとを有する非水電解質電池において、

上記セパレータが2層の微多孔膜からなり、当該負極側の微多孔膜の平均孔径が当該正極側の微多孔膜の平均孔径より大であるとともに、当該正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項7】 上記負極は、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を含有することを特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記正極側の微多孔膜の平均孔径をCとし、上記負極側の微多孔膜の平均孔径をDとしたとき、平均孔径の比C/Dは、0.1以上0.83以下の範囲内であることを特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と、負極と、非水電解質と、当該正極と負極との間に配されたセパレータとを有する非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でもリチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニ

ッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きい。

【0003】例えば、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池用セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるようなポリオレフィン微多孔膜が使用されている。非水電解質二次電池用セパレータに用いられるポリオレフィン微多孔膜としては、その材料によって異なるものの、孔径が0.05 μ m~1 μ mであり、空孔率が45%前後であるものが使用されている。

【0004】このように、セパレータが多数の孔を有することにより、この孔中に電解液が入り込むことにより、この電解液を介して電池の充放電時にリチウムイオンが正極と負極との間を行き来できるものとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セパレータの孔の孔径が大きいと、負極及び正極表面から脱落した活物質がセパレータの孔に入り込み、内部短絡を生じ易くなる。この結果、生産時での電池の不良率が高くなるといった問題を生じる。

【0006】そこで、セパレータの孔の孔径を小さくする方法が考えられるが、孔径を単に小さくしただけでは、セパレータから供給される電解液が電極表面において不足し、電池の充放電時にリチウムイオンが正極-負極間を行き来し難くなり、サイクル特性が劣化してしまう。

【0007】そこで本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、生産性及びサイクル特性の何れにも優れる非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質と、当該正極と当該負極との間に配されるセパレータとを有する非水電解質電池において、上記セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、当該正極側の微多孔膜の平均孔径が当該負極側の微多孔膜の平均孔径より大であることを特徴とする。

【0009】以上のように構成された非水電解質電池では、セパレータの一方の電極側、すなわち正極側の微多孔膜の平均孔径を相対的に大とし、負極側の微多孔膜の平均孔径を相対的に小としている。セパレータ全体の平均孔径を単に小さくしたのではなく、負極側の微多孔膜の平均孔径を相対的に小さくしているため、負極及び正極から脱落した活物質が孔の中に入り込むことに起因する内部短絡を防止するとともに、セパレータにおけるイオンの移動を円滑なものとする。

【0010】また、正極側の微多孔膜は、平均孔径が相対的に大とされているため、負極側に比べてより多くの非水電解質を保持することができる。このため、一般に

導電性に劣る正極に非水電解質が充分に供給され、正極内でのイオン導電性を確保できる。

【0011】また、本発明に係る非水電解質電池においては、上述したようなセパレータと、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を含有する負極とを組み合わせ用いることが好ましい。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を含有する負極は、電池の充放電時における膨張収縮が激しいために活物質が脱落しやすく、内部短絡を引き起こすといった不都合を有するが、本発明ではセパレータの負極側に平均孔径を小とされた微多孔膜を使用しているため、当該負極に起因する内部短絡を防止することができる。

【0012】また、本発明に係る非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質と、当該正極と当該負極との間に配されるセパレータとを有する非水電解質電池において、上記セパレータが2層の微多孔膜からなり、当該負極側の微多孔膜の平均孔径が当該正極側の微多孔膜の平均孔径より大であるとともに、当該正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなることを特徴とする。

【0013】以上のように構成された非水電解質電池では、セパレータの一方の電極側、すなわち負極側の微多孔膜の平均孔径を相対的に大とし、ポリプロピレンからなる正極側の微多孔膜の平均孔径を相対的に小としている。セパレータ全体の平均孔径を単に小さくしたのではなく、正極側の微多孔膜の平均孔径を相対的に小さくしているため、負極及び正極から脱落した活物質が孔の中に入り込むことに起因する内部短絡を防止するとともに、セパレータにおけるイオンの移動を円滑なものとする。

【0014】また、セパレータの正極側の微多孔膜が、強度の強いポリプロピレンからなるため、充電時における電極の膨張収縮によって正極側のセパレータの孔が潰れたりすることが防止される。これにより、充放電サイクルを繰り返しても、正極側のセパレータの孔径が維持され、正極表面に充分量の電解液が供給され、正極内でのイオン導電性を確保できる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解質電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0016】第1の実施の形態

まず、本実施の形態を適用した非水電解質二次電池の一例について説明する。

【0017】図1に、非水電解質二次電池の断面構成を示す。この非水電解質二次電池は、いわゆる円筒型と言われるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶1の内部に、正極活物質を有する帯状の正極2と負極活物質を有する帯状の負極3とが、イオン透過性を有するセパレータ4を介して多数回巻回された渦巻型電極体を有している。電池缶1は、例えばニッケルメッキが施された鉄により構成されており、一端部が閉鎖され、他端部が開放

されている。また、電池缶1の内部には、渦巻型電極体を挟み込むように周面に対して垂直に一对の絶縁板5、6がそれぞれ配置されている。

【0018】電池缶1の開放端部には、電池蓋7と、この電池蓋7の内側に設けられた安全弁装置8及び熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)9とが、封口ガasket 10を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶1の内部は密閉されている。電池蓋7は、例えば電池缶1と同様の材料により構成されている。安全弁装置8は、熱感抵抗素子9を介して電池蓋7と電気的に接続されており、内部短絡又は外部からの加熱等により電池の内圧が一定以上となった場合に電池蓋7と渦巻型電極体との電気的接続を切断する、いわゆる電流遮断機構を備えている。熱感抵抗素子9は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。封口ガasket 10は、例えば絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0019】巻回電極体は、例えばセンターピン11を中心にして巻回されている。巻回電極体の正極2にはアルミニウム等よりなる正極リード12が接続されており、負極3にはニッケル等よりなる負極リード13が接続されている。正極リード12は安全弁装置8に溶接されることにより電池蓋7と電気的に接続されており、負極リード13は電池缶1に溶接され電気的に接続されている。また、正極2と負極3との間のセパレータ4には、非水電解質として例えば電解液が含まれている。

【0020】セパレータ4は、微小な孔を多数有する微多孔膜からなり、正極2と負極3との間に配されることによりこれらの物理的接触を防ぐとともに、孔中に電解液を保持すること、すなわちセパレータ4が電解液を吸収することにより、充放電時にリチウムイオンを通過させる。

【0021】本実施の形態においては、セパレータ4は、微多孔膜を2層積層してなる構造とされとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の微多孔膜の平均孔径より大とされている。

【0022】このセパレータ4においては、セパレータ4を構成する一方の微多孔膜、すなわち負極側の微多孔膜の孔径が小とされている。このため、電極から脱落した微小な活物質がセパレータ4の孔の中に入り込むことに起因する内部短絡を抑制し、電池の生産時の不良率を改善可能とされる。

【0023】また、セパレータ4を構成する正極側の微多孔膜の平均孔径が相対的に大とされているため、正極側の微多孔膜の孔から充分量の電解液が正極2表面に供給される。このため、一般に導電性に劣る材料からなる正極2において、イオン導電性が良好なものとなり、低温特性及びサイクル特性が向上する。

【0024】ここで、セパレータ4を構成する2層の微多孔膜として、平均孔径が互いに異なる微多孔膜を用いることが重要である。例えば、2層の微多孔膜の平均孔径をともに小さくしただけでは、セパレータにおけるリチウムイオンの移動が妨げられ、低温特性及びサイクル特性を損なうという問題を生じる。また、逆に、正極側の微多孔膜の平均孔径を小とし、負極側の微多孔膜の平均孔径を大とした場合、正極側の微多孔膜が保持する電解液の量が少なくなるため、正極の表面へのセパレータからの電解液の供給が不足する。一般に正極は導電性に劣る材料からなるため、負極において電解液が不足することによる低温特性及びサイクル特性の悪化は、負極において電解液が不足した場合に比べて著しいものとなる。

【0025】以上のようなセパレータ4において、正極側の微多孔膜の平均孔径をAとし、負極側の微多孔膜の平均孔径をBとしたとき、平均孔径の比A/Bは、1.2以上10以下であることが好ましく、1.3以上9以下であることがより好ましい。2層の微多孔膜の平均孔径の比を上述した範囲内に規定することによって、生産時の電池の不良率の改善、低温特性及びサイクル特性の向上の効果をより確実に得ることができる。平均孔径の比A/Bが1.2未満である場合、低温特性及びサイクル特性が低下する虞がある。また、平均孔径の比A/Bが10を上回る場合、電池生産時の不良率が増加する虞がある。

【0026】セパレータ4の微多孔膜を構成する材料としては、例えばポリオレフィンを使用することが可能であり、正極側又は負極側の何れか一方の微多孔膜としてポリエチレンを用い、他方の微多孔膜としてポリプロピレンを用いることが好ましい。セパレータ4を構成する微多孔膜として、例えば2層ともにポリプロピレンを用いた場合、ポリプロピレンはポリエチレンよりも伸びが少ないために、電池素子が硬くなってしまう。これにより、電池素子全体への電解液の染み込み度合いが低下し、初期充電時において負極3へリチウムイオンが円滑に挿入せず、電池容量の低下を招く虞がある。

【0027】特に、正極側の微多孔膜としてポリエチレンを用い、負極側の微多孔膜としてポリプロピレンを用いることが好ましい。負極側に配する平均孔径の小さい微多孔膜として、高い強度を有するポリプロピレンを用いることにより、負極3の膨張及び収縮によるストレスのために孔が潰れたり食い込むこと等が抑制され、生産性、低温特性及びサイクル特性がさらに向上する。

【0028】正極2は、例えば正極活物質を含有する正極活物質層2aと正極集電体2bとを有している。正極集電体2bは、例えばアルミニウム等の金属箔により構成されている。正極活物質層2aは、例えば正極活物質と、グラファイト等の導電材と、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤とを含有して構成されている。

【0029】正極活物質としては特に限定されるものではないが、充分な量のLiを含むことが好ましく、例えば一般式 LiM_xO_y （ただし、式中MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiのうち少なくとも1種の元素を表す。）で表されるリチウムと遷移金属とを有する複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物を用いて好適である。

【0030】負極3は、例えば負極活物質を含有する負極活物質層3aと負極集電体3bとを有している。負極集電体3bは、例えば銅等の金属箔により構成されている。

【0031】負極活物質としては、対リチウム金属2.0V以下の電位で電気化学的にリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を用いることが好ましい。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を用いた負極3は、例えば金属リチウムを用いた負極3に比べて充放電時における膨張収縮が激しく、負極活物質が脱落してセパレータ4の孔に入り込みやすいという不都合がある。本発明では、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料を用いた負極3と、以上のような負極側の微多孔膜の平均孔径が小とされたセパレータ4とを組み合わせることにより、負極活物質が脱落することに起因する内部短絡の発生が防止され、生産性の向上を図ることが可能となる。

【0032】リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料としては、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料等を例示できる。また、リチウムと合金を形成可能な金属及びその合金も使用可能である。また、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の比較的卑な電位でリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な酸化物や、その他窒化物等も、同様に負極3として使用可能である。

【0033】非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有した固体電解質、有機高分子に非水溶媒と電解質塩とを含浸させたゲル状電解質の何れも使用可能である。

【0034】これらのうち、非水電解液は、非水溶媒と電解質塩とを適宜組み合わせることで調製されるものである。非水溶媒としてはこの種の電池に用いられるものを何れも使用可能であり、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、4-メチルー1,3-ジオキサソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスル

7
 ホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を例示できる。

【0035】固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質等、何れも使用可能である。具体的な無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物とからなる。高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を、単独若しくは分子中に共重合、又は混合して使用可能である。

【0036】ゲル状電解質に用いられる有機高分子としては、有機溶媒を吸収してゲル化するものであれば、種々の高分子を用いることができる。具体的な有機高分子としては、ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-c o -ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（アクリロニトリル）等を使用することができる。特に、酸化還元安定性の観点では、フッ素系高分子を使用することが好ましい。なお、これらの有機高分子は、電解質塩を含有することにより、イオン導電性が付与される。

【0037】電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等を使用可能である。

【0038】本実施の形態に係る非水電解質二次電池を製造する方法については、特に限定されない。例えば負極3及び正極2を製造する方法としては、負極活物質又は正極活物質に公知の結着剤等を添加し溶剤を加えて塗布する方法、負極活物質又は正極活物質に公知の結着剤等を添加し加熱して塗布する方法、活物質単独、又は活物質、導電性材料、結着剤等を混合した混合物に、成型等の処理を施して成型体電極を作製する方法等が挙げられる。

【0039】より具体的には、負極活物質又は正極活物質を結着剤、有機溶剤等と混合し、スラリー状にした後、これを負極集電体又は正極集電体上に塗布し、乾燥させることにより負極3又は正極2を作製できる。また、結着剤の有無にかかわらず、負極活物質又は正極活物質に熱を加えた状態で加熱成型することにより、高い強度を有する負極3又は正極2を作製することができる。

【0040】また、上述の説明では、負極と正極との間にセパレータを介して積層し、巻芯の周囲に多数回巻き付けて巻回することにより作製される、いわゆる渦巻型電極体を例に挙げたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、本発明では、電極とセパレータを順

次積層する方法によって作製された積層型の電池であっても構わない。また、角形電池を作製する際に、負極と正極との間にセパレータを介して積層し、巻芯の周囲に多数回巻き付けて巻回する方法を採用しても構わない。

【0041】以上の説明のように、本実施の形態によれば、セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の微多孔膜の平均孔径よりも大とされている。これにより、電極から脱落した活物質がセパレータの孔に入り込むことに起因する内部短絡を抑制するとともに、セパレータにおけるイオンの移動を円滑なものとする。したがって、電極から脱落した微小な活物質が孔中に入り込むことに起因する電池不良が低減され、生産性に優れたものとなる。

【0042】また、本実施の形態によれば、正極側の微多孔膜の平均孔径が相対的に大とされているため、一般に導電性に劣る正極に充分量の電解液が供給され、正極におけるイオン導電性が良好となる。したがって、低温特性及びサイクル特性を向上させることができる。

【0043】なお、上述の説明では、円筒型の非水電解質二次電池を例に挙げたが、電池の形状については特に限定されることなく、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型等の種々の形状をとることが可能である。また、本発明は、一次電池であっても二次電池であっても適用可能である。

【0044】第2の実施の形態

つぎに、本発明を適用した第2の実施の形態について説明する。

【0045】本実施の形態に係る非水電解質二次電池は、用いるセパレータが異なること以外は図1に示すような上述した第1の実施の形態に係る非水電解質二次電池と同様の構成を有している。このため、ここではその他の構成の説明を省略する。

【0046】そして、本実施の形態では、セパレータは、微多孔膜を2層積層してなる構造とされ、負極側の微多孔膜の平均孔径が正極側の微多孔膜の平均孔径より大とされるとともに、正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなるものである。

【0047】このセパレータにおいては、セパレータを構成する一方の微多孔膜、すなわち正極側の微多孔膜の孔径が小とされている。このため、電極から脱落した微小な活物質がセパレータの孔中に入り込むことに起因する内部短絡を抑制し、電池の生産時の不良率を改善可能とされる。また、正極側の微多孔膜は、高い強度を有するポリプロピレンからなるため、電池の生産時の不良率を改善可能とされる。

【0048】また、セパレータを構成する負極側の微多孔膜の平均孔径が相対的に大とされているため、充放電時における負極の膨張収縮によって微多孔膜が圧縮されたとしても、微多孔膜の孔が目詰まりを起こしにくくなる。したがって、充放電時におけるイオンの移動が良好

なものと、サイクル特性に優れたものとなる。

【0049】ここで、セパレータを構成する2層の微多孔膜として、平均孔径が互いに異なる微多孔膜を用いることが重要である。例えば、2層の微多孔膜の平均孔径をともに小さくしただけでは、リチウムイオンの透過性が低下し、低温特性及びサイクル特性を損なうという問題を生じる。

【0050】以上のようなセパレータにおいて、正極側の微多孔膜の平均孔径をCとし、負極側の微多孔膜の平均孔径をDとしたとき、平均孔径の比C/Dは、0.1以上0.83以下であることが好ましく、0.2以上0.8以下であることがより好ましい。2層の微多孔膜の平均孔径の比を以上の範囲内に規定することによって、生産時の電池の不良率の改善及びサイクル特性の向上の効果をより確実に得ることができる。平均孔径の比C/Dが0.1未満である場合、サイクル特性が低下する虞がある。また、平均孔径の比C/Dが0.83を上回る場合、電池生産時の不良率が増加する虞がある。

【0051】セパレータの微多孔膜を構成する材料としては、例えばポリオレフィンを使用することが可能であり、正極側又は負極側の何れか一方の微多孔膜としてポリエチレンを用い、他方の微多孔膜としてポリプロピレンを用いることが好ましい。セパレータを構成する微多孔膜として、例えば2層ともにポリプロピレンを用いた場合、ポリプロピレンはポリエチレンよりも伸びが少ないために、電池素子が硬くなってしまふ。これにより、電池素子全体への電解液の染み込み度合いが低下し、初期充電時において負極ヘリチウムイオンが円滑に挿入せず、電池容量の低下を招く虞がある。

【0052】以上の説明のように、本実施の形態によれば、セパレータが2層の微多孔膜からなり、負極側の微多孔膜の平均孔径が正極側の微多孔膜の平均孔径よりも大とされるとともに、正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなる。これにより、セパレータを構成する負極側の微多孔膜の平均孔径が相対的に大とされているため、充放電時における負極の膨張収縮によって微多孔膜が圧縮されたとしても、微多孔膜の孔が目詰まりを起こしにくくなる。したがって、充放電時におけるイオンの移動が良好なものとなり、サイクル特性に優れたものとなる。

【0053】また、本実施の形態によれば、電極から脱落した微小な活物質が孔中に入り込むことに起因する電池不良が低減されるとともに、正極側のセパレータが強度の高いポリプロピレンからなるため、生産性に優れたものとなる。

【0054】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0055】〈実験1〉まず、セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が

負極側の当該微多孔膜の平均孔径より大である場合について検討した。

【0056】サンプル1

まず、以下のようにして負極を作製した。

【0057】フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダーとなるコールタル系ピッチを30重量部加え、約100℃にて混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。この前駆体を1000℃以下で熱処理して得た炭素材料成型体に、さらに200℃以下で溶融させたバインダーピッチを含浸し、1000℃以下で熱処理するといったいわゆるピッチ含浸／焼成工程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性雰囲気中で2800℃にて熱処理し、黒鉛化成型体を得た後、粉碎分級し、試料粉末を作製した。

【0058】なお、このとき得られた黒鉛材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔が0.337nmであり、(002)面のc軸結晶子厚みが50.0nmであり、ピクノメータ法による真密度が2.23であり、BET法による比表面積が1.6m²/gであり、レーザ回折法による粒度分布は平均粒径が33.0μmであり、累積10%粒径が13.3μmであり、累積50%粒径が30.6μmであり、累積90%粒径が55.7μmであり、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が7.1kgf/mm²であり、嵩密度が0.98g/cm³であった。

【0059】上記試料粉末を90重量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量部とを混合して負極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト)状にした。

【0060】次に、負極合剤スラリーを負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の負極を作製した。なお、負極集電体としては厚さ10μmの帯状の銅箔を用いた。

【0061】つぎに、正極を作製した。

【0062】炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、この混合物を空气中、温度950℃で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録されたLiCoO₂のピークと良く一致していた。

【0063】得られたLiCoO₂を粉碎し、平均粒径が19μmの粉末とした。このLiCoO₂粉末95重量部と、炭酸リチウム粉末5重量部とを混合した。この混合物を91重量部と、導電材として鱗片状黒鉛を6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト)状にした。

【0064】次に、正極合剤スラリーを正極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の正極を作製した。なお、正極集電体としては厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔を用いた。

【0065】つぎに、以上のように作製された帯状の負極と帯状の正極とを、平均孔径が $0.5\mu\text{m}$ であり、厚さ $15\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンと、平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ であり、厚さ $15\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンとの2層からなるセパレータを介して、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層してから多数回巻回し、外径 18mm の渦巻型電極体を作製した。なお、平均孔径が $0.5\mu\text{m}$ である微多孔性ポリエチレンは正極と接触させ、平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンは負極と接触させた。また、セパレータの平均孔径は水銀ポロシメータで測定した。

【0066】この渦巻型電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶に収納した。そして渦巻型電極体の上限両面に絶縁板を配設し、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に、ニッケル製極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【0067】この電池缶の中に、重量混合比が LiPF_6 ：エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート $=10:40:50$ である電解液を注入した。

【0068】次に、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置、PTC素子、及び電池蓋を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型非水電解質二次電池を作製した。

【0069】サンプル2～サンプル8
セパレータを構成する2層の微多孔膜として、下記の表1に示すような材料及び平均孔径を有するものを用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてサンプル2～サンプル7の非水電解質二次電池を作製した。

【0070】以上のように作製されたサンプル1～サンプル7の非水電解質二次電池について、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の評価を行った。

【0071】1. 不良率

各サンプルの電池を100個用意し、これらに対して電池を作製してから5時間以内に 23°C 雰囲気中、上限電圧 4.2V 、電流 0.3A 、10時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、 23°C 雰囲気中で1ヶ月間保存した。これらの電池に対してOCV測定を行い、 4.15V 以下の電池を不良品とした。

【0072】2. 電池容量

上述した不良率の測定で、1ヶ月間保存後において良品と判別された各電池に対して、 23°C 恒温槽中で、上限電圧 4.2V 、電流 1A 、3時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、 0.8A の定電流放電を終止電圧 3.0V まで行い、このときの電池容量を測定した。

【0073】3. 低温特性

各電池に対して、 23°C 恒温槽中で、上限電圧 4.2V 、電流 1A 、3時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、 0.8A の定電流放電を終止電圧 3.0V まで行い、その後、上限電圧 4.2V 、電流 1A 、3時間の条件で定電流定電圧充電を行った。その後、 -20°C の恒温槽中で3時間放置した後、 0.8A の定電流放電を終止電圧 3.0V まで行い、このときの電池容量を測定した。

【0074】4. サイクル特性

各電池に対して、常温中で、上限電圧 4.2V 、電流 1A 、3時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、 0.8A の定電流放電を終止電圧 3.0V まで行った。このような充放電サイクルを250サイクル行い、1サイクル目の放電容量を100%としたときの250サイクル目の放電容量を計算し、容量維持率とした。

【0075】以上の評価結果を、下記の表1に示す。なお、表1中、ポリプロピレンをPPと表し、ポリエチレンをPEと表した。

【0076】

【表1】

	正極側 平均孔径 (μm)	負極側 平均孔径 (μm)	平均 孔径比 A/B	正極側 セパレータ 材料	負極側 セパレータ 材料	不良率	室温 電池容量 (mAh)	-20℃ 電池容量 (mAh)	250サイクル 容量維持率 (%)
サンプル1	0.5	0.1	5	PE	PE	1/100	1601	680	77
サンプル2	0.2	0.1	2	PE	PE	1/100	1601	661	73
サンプル3	0.5	0.1	5	PE	PP	0/100	1600	675	92
サンプル4	0.5	0.1	5	PP	PE	1/100	1601	674	80
サンプル5	0.5	0.1	5	PP	PP	0/100	1589	661	80
サンプル6	0.1	0.5	0.5	PE	PE	6/100	1600	630	62
サンプル7	0.1	0.1	1	PE	PE	1/100	1599	550	59
サンプル8	0.5	0.5	1	PE	PE	14/100	1598	760	84

【0077】表1から、セパレータが2層の微多孔膜からなり、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の微多孔膜の平均孔径より大とされているサンプル1～サンプル5は、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の何れについても良好な値を示し、生産性及び電池特性に優れることがわかった。

【0078】これに対して、正極側の微多孔膜及び負極側の微多孔膜がポリエチレンからなるとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の微多孔膜の平均孔径より小とされているサンプル6は、電池の不良率が高い値を示した。これは、正極よりも負極の方が充電時の電極の膨張が大きいために活物質が脱落しやすく、これにより内部短絡を生じたためと思われる。また、正極側と負極側とで平均孔径の等しい微多孔膜を用いた場合、サンプル1～サンプル5に比べて、サンプル7では低温特性及びサイクル特性に劣り、サンプル8では不良率が高い値を示した。

【0079】また、サンプル1～サンプル5の中でも、サンプル3は最も優れた評価結果であった。このことから、正極側の微多孔膜としてポリエチレンを用い、負極*

*側の微多孔膜としてポリプロピレンを用いることが好ましいことがわかった。

20 【0080】〈実験2〉つぎに、セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の当該微多孔膜の平均孔径より大である場合において、好ましい平均孔径の比について検討した。

【0081】サンプル9～サンプル14

下記の表2に示すような平均孔径を有する微多孔膜をセパレータの正極側として用い、負極側の微多孔膜の平均孔径をAとし、正極側の微多孔膜の平均孔径をBとしたときに、平均孔径の比A/Bを表2に示すような値としたこと以外は、サンプル1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

30 【0082】以上のように作製したサンプル9～サンプル14について、実験1と同様にして、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の評価を行った。以上の評価結果を下記の表2に示す。

【0083】

【表2】

	正極側 平均孔径 (μm)	負極側 平均孔径 (μm)	平均 孔径比 A/B	正極側 セパレータ 材料	負極側 セパレータ 材料	不良率	室温 電池容量 (mAh)	-20℃ 電池容量 (mAh)	250サイクル 容量維持率 (%)
サンプル9	0.12	0.1	1.2	PE	PE	1/100	1602	630	71
サンプル10	0.13	0.1	1.3	PE	PE	1/100	1600	645	72
サンプル11	0.7	0.1	7	PE	PE	1/100	1599	698	80
サンプル12	0.9	0.1	9	PE	PE	2/100	1601	705	82
サンプル13	1	0.1	10	PE	PE	3/100	1600	714	84
サンプル14	1.5	0.1	15	PE	PE	39/100	1600	786	88

【0084】表2から、平均孔径の比A/Bが1.2以上10以下の範囲内にあるサンプル9～サンプル13は、平均孔径の比A/Bが1.5であるサンプル14に比べて、不良率がより良好な値を示すことがわかった。また、サンプル10～サンプル12は、さらに良好な結果

を示すことから、平均孔径の比A/Bは1.3以上9以下であることがより好ましいことがわかった。

50 【0085】〈実験3〉つぎに、セパレータが2層の微多孔膜からなり、負極側の微多孔膜の平均孔径が正極側の当該微多孔膜の平均孔径より大であるとともに、正

極側の微多孔膜がポリプロピレンからなる場合について検討した。

【0086】サンプル15及びサンプル16

セパレータを構成する2層の微多孔膜として、下記の表3に示すような材料及び平均孔径を有するものを用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてサンプル15及びサンプル16の非水電解質二次電池を作製した。*

	正極側 平均孔径 (μm)	負極側 平均孔径 (μm)	平均 孔径比 A/B	正極側 セパレータ 材料	負極側 セパレータ 材料	不良率	室温 電池容量 (mAh)	-20°C 電池容量 (mAh)	250サイクル 容量維持率 (%)
サンプル15	0.1	0.5	0.5	PP	PE	2/100	1600	615	78
サンプル16	0.1	0.5	0.5	PE	PP	2/100	1600	620	70
サンプル6	0.1	0.5	0.5	PE	PE	6/100	1600	630	62
サンプル7	0.1	0.1	1	PE	PE	1/100	1599	550	59
サンプル8	0.5	0.5	1	PE	PE	14/100	1598	760	84

【0089】表3から、セパレータが2層の微多孔膜からなり、負極側の微多孔膜の平均孔径が正極側の当該微多孔膜の平均孔径より大であるとともに、正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなるサンプル15は、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の何れについても良好な値を示し、生産性及び電池特性に優れることがわかった。

【0090】これに対して、正極側の微多孔膜がポリエチレンからなるサンプル16はサイクル特性に劣っていた。

【0091】また、正極側の微多孔膜及び負極側の微多孔膜がポリエチレンからなるとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の微多孔膜の平均孔径より小とされているサンプル6は、サンプル15に比べて電池の不良率が高い値を示した。これは、正極よりも負極の方が充電時の電極の膨張が大きいため活物質が脱落しやすく、これにより内部短絡を生じたためと思われる。また、正極側と負極側とで平均孔径の等しい微多孔膜を用いた場合、サンプル15に比べて、サンプル7では低温特性及びサイクル特性に劣り、サンプル8では不良率が※

*【0087】以上のように作製したサンプル15及びサンプル16について、実験1と同様にして、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の評価を行った。以上の評価結果を、サンプル6～サンプル8の結果を併せて下記の表3に示す。

【0088】

【表3】

※高い値を示した。

【0092】〈実験4〉つぎに、セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、負極側の微多孔膜の平均孔径が正極側の当該微多孔膜の平均孔径より大であるとともに、正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなる場合において、好ましい平均孔径の比について検討した。

【0093】サンプル17～サンプル21

下記の表4に示すような平均孔径を有する微多孔膜をセパレータの正極側として用い、負極側の微多孔膜の平均孔径をCとし、正極側の微多孔膜の平均孔径をDとしたときに、平均孔径の比C/Dを表4に示すような値としたこと以外は、サンプル1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0094】以上のように作製したサンプル17～サンプル21について、実験1と同様にして、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の評価を行った。以上の評価結果を下記の表4に示す。

【0095】

【表4】

	正極側 平均孔径 (μm)	負極側 平均孔径 (μm)	平均 孔径比 A/B	正極側 セパレータ 材料	負極側 セパレータ 材料	不良率	室温 電池容量 (mAh)	-20°C 電池容量 (mAh)	250サイクル 容量維持率 (%)
サンプル17	0.1	0.12	0.83	PP	PE	0/100	1602	622	70
サンプル18	0.1	0.13	0.77	PP	PE	0/100	1602	637	73
サンプル19	0.1	0.9	0.11	PP	PE	3/100	1600	650	84
サンプル20	0.1	1	0.1	PP	PE	3/100	1601	661	85
サンプル21	0.1	1.5	0.067	PP	PE	13/100	1599	780	88

【0096】表4から、平均孔径の比C/Dが0.1以上0.83以下の範囲内にあるサンプル17～サンプル20は、平均孔径の比C/Dが0.067であるサンプル21に比べて、不良率がより良好な値を示すことがわかった。また、不良率、室温での電池容量、低温特性及びサイクル特性の何れについても、さらに良好な結果を得るためには、平均孔径の比C/Dは0.2以上0.8

以下であることがより好ましいことがわかった。

【0097】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解質電池では、セパレータが2層の微多孔膜からなるとともに、正極側の微多孔膜の平均孔径が負極側の微多孔膜の平均孔径よりも大とされている。これにより、負極及び正極から脱落した活物質が孔の中に

入り込むことに起因する内部短絡を防止することができる。したがって、本発明によれば、生産性の向上を実現可能である。

【0098】また、本発明によれば、セパレータにおけるイオンの移動が円滑なものとなり、一般に導電性に劣る正極に非水電解質が十分に供給され、正極内でのイオン導電性を確保できる。したがって、本発明によれば、低温特性及びサイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することが可能である。

【0099】また、本発明に係る非水電解質電池では、セパレータが2層の微多孔膜からなり、負極側の微多孔膜の平均孔径が正極側の微多孔膜の平均孔径よりも大とされるとともに、正極側の微多孔膜がポリプロピレンからなる。これにより、負極及び正極から脱落した活物質が孔の中に入り込むことに起因する内部短絡を防止することができる。したがって、本発明によれば、生産性の

向上を実現可能である。

【0100】また、セパレータの正極側の微多孔膜が、強度の強いポリプロピレンからなるため、充放電サイクルを繰り返しても、正極側のセパレータの孔径が維持され、正極表面に充分な量の電解液が供給され、正極内でのイオン導電性を確保できる。したがって、本発明によれば、サイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することが可能である。

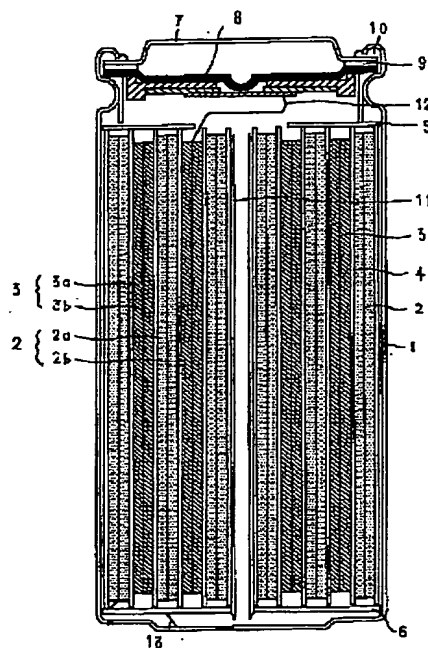
【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1 電池缶、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5、6 絶縁板、7 電池蓋、8 安全弁装置、9 熱感抵抗素子、10 封口ガスケット、11 センターピン、12 正極リード、13 負極リード

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 永峰 政幸
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC04 CC08 EE04 HH03
HH10
5H029 AJ05 AJ06 AJ12 AJ14 AK03
AL01 AL02 AL06 AL07 AL08
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 BJ02 BJ14 DJ04
DJ12 DJ14 EJ12 HJ06 HJ12